

Mn(III)-Salen형 리간드 착물의 합성과 특성

변종철 · 한충훈 · 이남호 · 백종석

제주대학교 자연과학대학 화학과

초 록

diamine류(ethylenediamine, 1,3-propanediamine, 2,2-dimethyl-1,3-propanediamine, *o*-phenylenediamine)와 aldehyde류(salicylaldehyde, 5-chlorosalicylaldehyde, 3,5-dichlorosalicylaldehyde, 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde)를 methanol용액에서 축합반응시켜 네 자리 salen형 리간드($H_2L_{n,m}$; $n = 1 \sim 11$)를 합성하였다. 이들 리간드의 toluene(또는 methanol)용액에 $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ methanol용액을 첨가하고, 공기를 주입시켜 $[Mn(L_{n,m})Cl]$ 착물을 얻었다. 이들 리간드 및 착물들은 원소분석, 전도도 및 NMR, IR, UV-VIS 분광학법을 이용하여 확인·고찰하였다.

서 론

salen, thiosalen, 그리고 이들과 관련된 전이금속 착물의 합성은 무기화학 분야에서 광범위하게 연구되고 있다.^{1,2)} 대칭성 금속-salen 화합물은 비대칭성 Diels-Alder 반응(asymmetric Diels-Alder reaction), epoxide의 고리 열림반응(ring opening), sulfide, aziridination, cyclopropanation의 산화반응, 그리고

olefin의 epoxidation에 촉매로서 활성이라는 것이 밝혀지고 있다.³⁾ 이런 착물에 의해 나타나는 화학반응성의 다양성은 여러 가지 산화상태를 가진 금속을 수용할 수 있는 salen의 능력과 균일 촉매작용에서 salen 리간드의 용통성 등에 기인할 것이다.^{4,5)}

salen 리간드는 많은 주족 및 전이금속과 효과적으로 착물을 형성하며, 이들 중에 많은 것들이 X-선 결정학에 의해 특성화되고

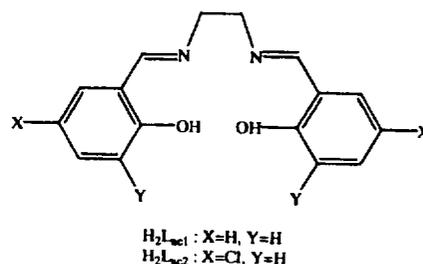
있다. 이 착물들에서는 2가 음이온으로 네자리 결합 형태($N_2O_2^{2-}$ 형)이 관찰된다. 물론, 이 착물에 중성 혹은 음이온성 리간드가 축상에 결합할 수도 있다. thiosalen과 이와 유사한 착물, 전형적으로 Ni(II) 착물은 4배위 사각평면 기하구조를 취한다.⁶⁾ 황원자의 알킬화(alkylation) 화합물은 N(II) 이온과 4배위로 작용하여 2가 양이온 착물 혹은 반대이온(counter ion)이 배위한 중성 팔면체 착물을 형성한다.⁷⁾ 양쪽의 기하구조에서 S-alkyl 작용기는 시스형(cisoid) 관계에 있다. 이런 전이금속 착물들은 계면활성제로서 잠재력과 함께 흥미로운 입체화학, 산화·환원반응, 그리고 물리적 성질을 지니고 있다.^{8~12)} 탄화수소의 선택적 산화는 연료, 일용화학제품, 정제약품 생산에 중요하다.¹³⁾ 이런 화학적 작용에 산화제로서 O_2 를 이용하는 것은 경제적·환경적 견지에서 관심을 끄는 부분이다. 그러나, O_2 의 삼중항 기저상태는 단일항 유기화합물과 반응에 효과적이지 못하다. 그래서, O_2 를 이용한 유기물의 선택적 산화에 대한 합리적인 방안을 찾는 것은 천연자원 운용을 개선시키는 길이라 할 수 있다.¹⁴⁾

과할로젠화 금속 porphyrin은 일반적 반응조건($25\sim 60^\circ C$, $4\sim 8 atm$)에서 O_2 에 의한 탄화수소 산화에 활성 촉매로 이용된다.¹⁵⁾ 라디칼-연쇄 자체산화반응(radical-chain autoxidation)과 관련한 메카니즘에서 금속 착물은 탄화수소와 O_2 로부터 형성된 중간체, 수소과산화물을 분해하는데 촉매로서 작용한다.¹⁶⁾ 사실상, 과할로젠화 Fe(III) porphyrin 착물은 유기과산화물의 분해에 활성 촉매의 기능을 가지고 있다.¹⁷⁾ 금속 salen 착물은 산소 원자

주개로서 iodosylbenzene 또는 *m*-chloroperbenzoic acid를 이용할 때 alkene의 exoxidation에 촉매 역할을 한다. 이에 대해 Jacobsen-Katsuki가 특별히 언급한 바가 있으며, 거울상 선택성 반응(enantioselective reaction)에 Mn(III)-salen 유도체를 이용하였다.^{18~20)}

본 연구에서는 몇 가지 diamine류와 관련 salicyl aldehyde의 aldehyde류 간의 축합반응에 의해 얻은 salen형 Schiff base로부터 유도된 Mn(III)-착물을 합성한다. 이 때 주변 치환기(peripheral substituent ; R, X, Y)를 포함한 N_2O_2 주개원자 리간드는 diamine과 salicylaldehyde의 골격을 중심으로 다소 변형시켜 얻는다. 그리고, 이런 2가 음이온성 N_2O_2 donor Schiff base인 네자리 리간드의 Mn(III) 착물도 다음과 같이 체계적으로 합성한다.

- i) Mn(III)ethyl(salen)형 착물
- ii) Mn(III)propyl(salen)형 착물
- iii) Mn(III)phenyl(salen)형 착물



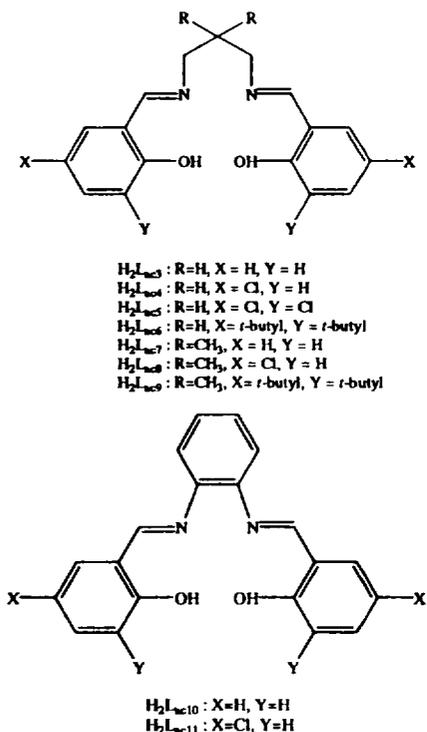


Figure 1. The prepared salen-type ligands

실 험

시약 및 기기 : salen형 리간드와 이의 Mn(III) 착물 합성에 사용한 salicylaldehyde, 5-chlorosalicylaldehyde, 3,5-dichlorosalicylaldehyde, 3,5-di-*tert*-2-hydroxybenzaldehyde, ethylenediamine, 1,3-diaminopropane, 2,2-dimethyl 1,3-propanediamine, *o*-phenylenediamine, Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O, NaCl, toluene, methanol, dichloromethane 등은 Aldrich 또는 Sigma사의 특급 제품이였다. 합성한 리간드 및 착물의 물성 고찰을 위하여 Elemental Analyzer CHN-900(LECO CORPORATION ST. JOSEPH MI, U. S. A.), ORION Model 162 Con-

ductivity Temperature Meter, FT- IR Spectrometer(Bruker), KONTRON UVIKON 860 UV-VIS Spectrometer, JNM-LA400 FT-NMR(JEOL) 등을 이용하였다.

리간드 및 착물 합성 : salen 리간드 및 Mn(III) 착물들은 이전에 보고된 방법을 수정·보완하여 합성하였다.²¹⁾

N,N' -ethylbis(salicylaldehyde) · 1/4(H₂O) (H₂L_{ac1} · 1/4(H₂O);[1]). 100mL methanol에 salicylaldehyde (50mmol)와 ethylenediamine (25mmol)을 넣은 혼합 용액을 2시간 동안 환류시킨 다음에 실온까지 냉각한다. 이때 생성된 노란색 결정을 여과하고, methanol로 세척한다. Yield : 73.7%. Anal. Calcd(Found, %) C₁₆H₁₆N₂O₂ · 1/4(H₂O) : C, 70.44(70.28); H, 6.10(6.18); N, 10.27(10.35). IR(KBr;cm⁻¹) : 1635.8(C=N).

Mn(L_{ac1})Cl · 1/2(H₂O) [2]. reflux condenser와 addition funnel로 장착된 three-neck round-bottom flask에 H₂L_{ac1} · 1/4(H₂O) 리간드(15mmol)와 50mL toluene를 넣는다. 이 혼합물을 10분 정도 환류시킨 다음 methanol 30mL에 녹인 Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O(15mmol) 용액을 funnel로부터 첨가한다. 이 혼합 용액을 30분 동안 환류시킨 후에 1시간 정도 air bubbling한다. 이 용액에 NaCl 포화용액 20 mL를 넣어준 후 1시간 정도 환류시킨 것을 실온까지 냉각한 후에 용매를 회전증발기를 이용하여 증발시킨다. 여기에 다시 증류수 100mL를 첨가하여 10분 정도 저어준 후에 용액을 20mL 정도까지 증발시켜 주면 고동색 결정이 생기는데, 이것을 여과하고, 소량

의 차가운 증류수로 세척한 후 진공건조기 (100°C)로 건조시킨다. Yield : 74.3%. Anal. Calcd(Found, %) $C_{16}H_{14}N_2O_2MnCl \cdot 1/2(H_2O)$: C, 52.55(53.07) ; H, 4.13(4.65) ; N, 7.66(7.85). IR(KBr ; cm^{-1}) : 3435.0(m), 2954.9(w), 2893.6(w), 1627.3(s), 1539.7(s), 1444.2(s), 1386.5(m), 1330.7(m), 1293.7(s), 1202.5(m), 1148.5(m), 1126.9(m), 1084.6(w), 1029.0(w), 970.6(w), 902.8(m), 863.8(w), 799.7(m), 760.3(s), 629.8(s), 593.8(m), 463.9(s). $\lambda_{386nm}(MeOH ; \epsilon = 546cm^{-1}M^{-1})$. $\lambda_{MeOH}(=84.6 ohm^{-1}cm^2 mol^{-1})$

N,N'-ethylbis(5-chlorosalicylaldehyde) · $1/2(H_2O)$ ($H_2L_{ac2} \cdot 1/2(H_2O);[3]$). 5-chlorosalicylaldehyde(20mmol) methanol 100mL 용액에 ethylenediamine(10mmol) methanol 30 mL 용액을 적가한다. 이 혼합 용액을 실온에서 4시간 동안 교반함으로써 생성된 노란색 결정을 여과한다. Yield : 32.4%. Anal. Calcd(Found, %) $C_{16}H_{14}N_2O_2Cl_2 \cdot 1/2(H_2O)$: C, 55.51(55.41) ; H, 4.37(4.30) ; N, 8.09(8.11). IR(KBr; cm^{-1}) : 1631.9(C=N).

$Mn(L_{ac2})Cl \cdot 1/4(H_2O)$ [4]. [2]와 같은 장치를 이용하여 $H_2L_{ac2} \cdot 1/2(H_2O)$ (2mmol)의 toluene (100mL) 혼합용액을 10분 정도 환류시킨 다음 methanol 30mL에 녹인 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (2mmol)용액을 첨가한다. 이 혼합 용액을 30분 동안 환류시킨 후에 1시간 정도 air bubbling한다. 이 혼합 용액에 NaCl 포화용액 2mL를 넣고 1시간 정도 환류한 후에 용매를 회전증발기를 이용하여 증발시킨다. 여기에 다시 증류수 50mL를 첨가하여 10분 정도 저어주면 황토색 침전물이 생기는

데, 이것을 여과하고, 증류수와 toluene으로 세척한다. Yield : 94.1%. Anal. Calcd(Found, %) $C_{16}H_{12}N_2O_2Cl_2MnCl \cdot 1/4(H_2O)$: C, 44.68(44.71) ; H, 2.93(2.90) ; N, 6.51(6.45). IR(KBr; cm^{-1}) : 3342.3(m), 2954.9(w), 2893.6(w), 1630.3(s), 1530.5(s), 1454.3(s), 1421.8(m), 1375.4(s), 1326.8(m), 1287.7(s), 1180.1(s), 1134.3(m), 1093.9(m), 1044.6(w), 846.7(m), 824.6(s), 804.2(s), 710.4(s), 663.3(m), 598.9(w), 491.2(m), 464.0(w). $\lambda_{419nm}(MeOH) ; \epsilon=571 cm^{-1} M^{-1}$. $\lambda_{MeOH}(=84.2 ohm^{-1} cm^2 mol^{-1})$.

N,N'-propylbis(salicylaldehyde) · $3/4(H_2O)$ ($H_2L_{ac3} \cdot 3/4(H_2O);[5]$). salicylaldehyde (50mmol)과 1,3-diaminopropane(25mmol)의 methanol(100mL) 혼합용액을 2시간 동안 환류한 후에 용액이 20mL 정도 될 때까지 농축한다. 이 용액을 냉각시킨 후에 증류수 50 mL를 첨가 · 교반하면 노란색 결정을 얻을 수 있다. 이것을 여과하고, 증류수로 세척한 다음 진공 데시케이터에서 건조시킨다. Yield : 81.5%. Anal. Calcd(Found, %) $C_{17}H_{18}N_2O_2 \cdot 3/4(H_2O)$: C, 69.02(69.21) ; H, 6.64(6.74) ; N, 9.47(9.85). IR(KBr; cm^{-1}) : 1637.0(C=N).

$Mn(L_{ac3})Cl \cdot H_2O$ [6]. [2]와 같은 장치를 이용하여 $H_2L_{ac3} \cdot 3/4(H_2O)$ (15mmol)의 toluene (50mL) 혼합물을 10분 정도 환류시킨 다음에 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (15mmol)의 methanol (30mL) 용액을 적가한다. 이 때 갈색으로 변한 혼합용액을 30분 동안 환류시킨 후에 1시간 정도 air bubbling한다. 이 혼합 용액에 NaCl 포화용액 20mL를 넣은 후 1시간 정도 환류시킨다. 이런 식으로 얻은 갈색 용액을 실온까지 냉각한 후에 용매를 회전증발기로

증발시킨다. 여기에 증류수 50mL를 첨가하여 10분 정도 저으면 짙은 고동색 결정이 생기는데, 이것을 여과하고, 차가운 증류수로 세척한 후 진공건조기(100°C)에서 2시간 동안 건조한다. Yield : 66.3%. Anal. Calcd (Found, %) $C_{17}H_{16}N_2O_2MnCl \cdot H_2O$: C, 52.53(52.52) ; H, 4.67(4.83) ; N, 7.21(7.49). IR(KBr; cm^{-1}) : 3405.2(m), 3143.7(m), 2920.0(m), 2866.0(m), 1612.5(s), 1544.0(s), 1469.5(s), 1444.2(s), 1404.1(s), 1362.7(m), 1343.8(m), 1300.5(s) 1212.6(s), 1150.7(s), 1127.4(s), 1074.0(m), 972.6(m), 901.3(s), 806.9(s), 753.1(s), 616.9(s), 458.8(s), 380.1(m). λ_{374nm} (MeOH ; $\epsilon = 860 cm^{-1} M^{-1}$). $\lambda_{MeOH}(= 83.5 ohm^{-1} cm^2 mol^{-1})$.

N,N' -propylbis(5-chlorosalicylaldehyde) · $1/4(H_2O)$ ($H_2L_{ac4} \cdot 1/4(H_2O)$);[7]. 5-chlorosalicylaldehyde(50mmol) methanol(200mL) 용액에 1,3-diaminopropane(25mmol) methanol (50mL) 용액을 적가한다. 이 혼합 용액을 3 시간 동안 환류시킨 후에 실온까지 냉각한다. 이 때 생성된 노란색 결정을 여과한 다음 methanol로 세척한다. Yield : 86.5%. Anal. Calcd(Found, %) $C_{17}H_{16}N_2O_2Cl_2 \cdot 1/4(H_2O)$: C, 57.40(57.17) ; H, 4.67(4.64) ; N, 7.87(7.80). IR(KBr; cm^{-1}) : 1634.0(C=N).

$Mn(L_{ac4})Cl$ [8]. [2]와 같은 장치를 이용하여 $H_2L_{ac4} \cdot 1/4(H_2O)$ (10mmol)의 toluene(50 mL) 혼합물을 10분 정도 환류시킨 다음에 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (10mmol)의 methanol (20mL) 용액을 천천히 첨가한다. 이 때 갈색으로 변한 혼합용액을 30분 동안 환류하고, 1시간 정도 air bubbling한다. 이 혼합 용액에 NaCl 포화용액 15mL를 넣은 후 1시간 정도

환류시킨다. 그리고 용액을 실온까지 냉각한 후에 용매를 회전증발기를 이용하여 증발시킨다. 여기에 증류수 100mL를 첨가하여 10분 정도 저으면 녹색 결정이 생기는데, 이것을 여과하고, 차가운 증류수로 세척한다. 이 착물을 methanol에서 재결정한 후에 진공건조기(100°C)에서 2시간 동안 건조한다. Yield : 50.8%. Anal. Calcd(Found, %) $C_{17}H_{14}N_2O_2Cl_2MnCl$: C, 46.45(46.17) ; H, 3.21(3.78) ; N, 6.37(6.55). IR(KBr; cm^{-1}) : 3346.2(m), 3226.7(w), 2927.7(m), 2871.8(w), 1618.0(s), 1535.5(s), 1459.2(s), 1381.3(s), 1298.2(s) 1272.4(s), 1181.5(m), 1134.1(m), 1091.0(m), 962.4(m), 867.2(w), 827.6(s), 812.4(s), 713.0(s), 658.7(s), 593.1(w), 518.4(m), 461.1(s). λ_{381nm} (MeOH ; $\epsilon = 897 cm^{-1} M^{-1}$). $\lambda_{MeOH}(= 79.4 ohm^{-1} cm^2 mol^{-1})$.

N,N' -propylbis(3,5-dichlorosalicylaldehyde) · $1/4(H_2O)$ ($H_2L_{ac5} \cdot 1/4(H_2O)$);[9]. 3,5-dichlorosalicylaldehyde(50mmol) methanol (200mL) 용액에 1,3-diaminopropane(25mmol) methanol (50mL) 용액을 적가한 것을 3시간 동안 환류한다. 이 결과 용액을 회전증발기에서 용액이 50mL 정도 될 때까지 증발시킨 후에 ice bath에서 냉각시킬 때 생성되는 노란색 결정을 여과하여 소량의 차가운 methanol로 세척한다. Yield : 95.1%. Anal. Calc (Found, %) $C_{17}H_{14}N_2O_2Cl_4 \cdot 1/4(H_2O)$: C, 48.09(48.09) ; H, 3.44(3.69) ; N, 6.60(6.66). IR (KBr; cm^{-1}) : 1632.0(C=N).

$Mn(L_{ac5})Cl \cdot CH_3OH$ [10]. [2]와 같은 장치를 이용하여 $H_2L_{ac5} \cdot 1/4(H_2O)$ (15mmol)의 methanol(200mL) 혼합물을 10분 정도 환류시킨 다음에 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (15mmol)

의 methanol (50mL) 용액을 적가한다. 이 때 얻은 갈색 혼합용액을 30분 동안 환류하고 1시간 정도 air bubbling 한다. 이 혼합 용액에 NaCl 포화용액 20mL를 넣어준 후 1시간 정도 환류시킨다. 이 갈색 용액을 실온까지 냉각한 후에 용매를 회전증발기를 이용하여 증발시킨다. 여기에 증류수 100mL를 첨가하여 10분 정도 저어주면 질은 초록색 결정이 생기는데, 이것을 여과하고, 증류수로 세척한 후 진공건조기(100°C)에서 2시간 정도 건조시킨다. Yield : 50.8%. Anal. Calcd(Found, %) $C_{17}H_{12}N_2O_2Cl_4MnCl \cdot CH_3OH$: C, 40.00(40.64) ; H, 2.98(3.15) ; N, 5.18(5.24). IR(KBr; cm^{-1}) : 3431.1(m), 3070.4(w), 2927.7(m), 2862.2(w), 1620.1(s), 1529.0(s), 1436.0(s), 1304.5(s), 1212.5(m), 1183.8(m), 1068.9(w), 868.1(m), 767.0(s), 620.0(w), 543.2(w), 510.4(m), 464.8(w). $\lambda_{399nm}(MeOH ; \epsilon = 536cm^{-1} M^{-1})$. $\lambda_{MeOH}(= 45.2 ohm^{-1} cm^2 mol^{-1})$.

N,N'-propylbis(3,5-di-*tert*-butylsalicylal-dimine) (H_2L_{ac6} ; [11]). 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde(10mmol) methanol (100 mL) 용액에 1,3-diaminopropane(5mmol) methanol 20mL 용액을 적가한 혼합물을 3시간 동안 환류한다. 이 용액을 실온까지 냉각할 때 생성되는 오렌지색 침전물을 여과하여 차가운 methanol로 세척한다. Yield : 89.2%. Anal. Calc(Found, %) $C_{33}H_{50}N_2O_2$: C, 78.21(78.00) ; H, 9.94(9.81) ; N, 5.53(5.60). IR(KBr; cm^{-1}) : 1631.6(C=N).

$Mn(L_{ac6})Cl \cdot 1/2(H_2O)$ [12]. [2]와 같은 장치를 이용하여 H_2L_{ac6} (2mmol)의 toluene (100mL) 혼합물을 10분 정도 환류시킨 다음에

$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (9mmol)의 methanol (30mL) 용액을 적가한다. 이 때 갈색으로 변한 혼합용액을 30분 동안 환류시키고 1시간 정도 air bubbling한다. 이 용액에 NaCl 포화용액 4 mL를 넣은 후 1시간 정도 환류시킨다. 이런 식으로 얻은 갈색 용액을 실온까지 냉각한 후에 용매를 회전증발기를 이용하여 증발시킨다. 여기에 증류수 100mL를 첨가하여 10분 정도 저어주면 질은 고동색 결정이 생기는데, 이것을 여과하고, 증류수로 세척한다. 이 착물을 acetone으로 재결정하여, 진공건조기(100°C)에서 2시간 정도 건조시킨다. Yield : 48.4%. Anal. Calc(Found, %) $C_{33}H_{48}N_2O_2MnCl \cdot 1/2(H_2O)$: C, 65.61(65.13) ; H, 8.17(7.83) ; N, 4.64(4.48). IR(KBr ; cm^{-1}) : 2950.9(s), 2904.6(s), 2867.9(m), 1612.3(s), 1537.2(s), 1454.4(s), 1433.0(s), 1410.9(m), 1388.9(m), 1360.8(s), 1297.9(m), 1255.5(s), 1200.8(m), 1176.3(m), 1090.0(w), 876.1(w), 838.2(s), 781.1(m), 746.6(m), 557.4(m), 481.2(w). $\lambda_{384nm}(MeOH ; \epsilon = 773cm^{-1} M^{-1})$. $\lambda_{MeOH}(= 88.7 ohm^{-1} cm^2 mol^{-1})$

N,N'-2,2-dimethylpropylbis(salicylal-dimine) $\cdot 1/4(H_2O)$ ($H_2L_{ac7} \cdot 1/4(H_2O)$; [13]). salicylaldehyde(50mmol) methanol(30mL) 용액에 2,2-dimethyl-1,3-propanediamine(20mmol) methanol(100mL) 용액을 적가한다. 이 혼합물을 실온에서 3시간 동안 환류시킬 때 얻어지는 노란색 결정을 여과하여 차가운 methanol로 세척한다. Yield : 75.6%. Anal. Calc(Found, %) $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot 1/4(H_2O)$: C, 72.47(72.65) ; H, 7.20(7.23) ; N, 8.90(8.96). IR(KBr; cm^{-1}) : 1633.4(C=N).

$Mn(L_{ac7})Cl$ [14]. [2]와 같은 장치를 이용

하여 $H_2L_{ac7} \cdot 1/4(H_2O)$ (7mmol)의 methanol (50mL) 혼합물을 10분 정도 환류시킨 다음에 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (21mmol)의 methanol (50mL) 용액을 적가한다. 이 혼합용액을 30분 동안 환류하고 1시간 정도 air bubbling 한다. 이 용액에 NaCl 포화용액 10mL를 넣은 후 1시간 정도 환류시킨다. 이것을 실온까지 냉각한 후에 용매를 회전증발기를 이용하여 증발시킨다. 여기에 다시 methanol 100mL를 첨가하여 10분 정도 교반한 후에 여과하여 여액을 얻는다. 이 여액을 다시 회전증발기를 이용하여 증발시키면 짙은 연두색 결정이 생긴다. 이 결정을 diethyl ether로 세척하고 dichloromethane으로 재결정한다. Yield : 59.4%. Anal. Calcd(Found, %) $C_{19}H_{20}N_2O_2MnCl$: C, 57.23 (57.20) ; H, 5.06(4.78) ; N, 7.03(7.09). IR(KBr; cm^{-1}) : 3053.1(w), 3024.2(w), 2958.6(m), 2904.6(m), 2867.9(w), 1627.8(s), 1605.8(s), 1544.1(s), 1469.1(s), 1443.9(s), 1397.4(m), 1302.6(s), 1277.0(s), 1247.6(m), 1218.4(m), 1149.4(m), 1125.4(m), 1072.0(m), 1029.3(w), 898.3(m), 802.5(m), 754.1(s), 607.0(m), 479.9(m), 459.0(m), 382.8(m). λ_{374nm} (MeOH ; $\epsilon = 872cm^{-1} M^{-1}$). $\lambda_{MeOH} (= 80.9 ohm^{-1} cm^2 mol^{-1})$

N,N' -2,2-dimethylpropylbis(5-chlorosalicylaldehyde) $\cdot 1/4(H_2O)$ ($H_2L_{ac8} \cdot 1/4H_2O$; [15]). 5-chlorosalicylaldehyde(20mmol) methanol (100mL) 용액에 2,2-dimethyl-1,3-propanediamine (10mmol) methanol(50mL) 용액을 적가한다. 이 혼합물을 실온에서 1일간 교반함으로써 생성된 노란색 결정을 여과하여 차가운 methanol로 세척한다. Yield : 43.9%. Anal. Calcd(Found, %) $C_{19}H_{20}N_2O_2Cl_2 \cdot 1/4$

(H_2O) : C, 59.46(59.65) ; H, 5.38(5.48) ; N, 7.30(7.40). IR(KBr ; cm^{-1}) : 1630.7(C=N).

$Mn(L_{ac8})Cl \cdot H_2O$ [16]. [2]와 같은 장치를 이용하여 $H_2L_{ac8} \cdot 1/4H_2O$ (2mmol)의 toluene (10mL) 혼합물을 10분 정도 환류시킨 다음에 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (2mmol)의 methanol (20mL) 용액을 적가한다. 이 혼합용액을 30분 동안 환류하고 1시간 정도 air bubbling 한다. 이 혼합 용액에 NaCl 포화용액 2mL를 넣은 후 1시간 정도 환류시킨다. 이 용액을 실온까지 냉각한 후에 용매를 회전증발기를 이용하여 증발시킨다. 여기에 증류수 50mL를 첨가하여 10분 정도 교반한 후에 여과하고, 증류수로 세척한다. Yield : 86.0%. Anal. Calcd(Found, %) $C_{19}H_{18}N_2O_2Cl_2MnCl$: C, 48.80(48.94) ; H, 3.88(3.81) ; N, 5.99(6.02). IR(KBr; cm^{-1}) : 2971.5(m), 2893.6(w), 1630.7(s), 1574.2(s), 1479.4(s), 1369.0(s), 1344.7(w), 1279.4(s), 1230.0(m), 1186.1(s), 1087.2(m), 1024.2(s), 901.5(w), 822.0(s), 780.7(m), 705.8(s), 643.9(s), 560.8(m). λ_{383nm} (MeOH ; $\epsilon = 931cm^{-1} M^{-1}$). λ_{MeOH} (75.8 $ohm^{-1} cm^2 mol^{-1}$)

N,N' -2,2-dimethylpropylbis(3,5-di-*tert*-butylsalicylaldehyde) (H_2L_{ac9} ; [17]). 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde(10mmol) methanol(100mL)용액에 2,2-di-methyl-1,3-propanediamine(5mmol) methanol(20mL) 용액을 넣는다. 이 혼합 용액을 실온에서 3시간 동안 저어준 후에 생성된 노란색 결정을 여과하여 차가운 methanol로 세척한다. Yield : 91.9%. Anal. Calcd(Found, %) $C_{35}H_{54}N_2O_2$: C, 78.65(78.70) ; H, 10.11(10.44) ; N, 5.24(5.33). IR(KBr ; cm^{-1}) : 1632.1 (C=N).

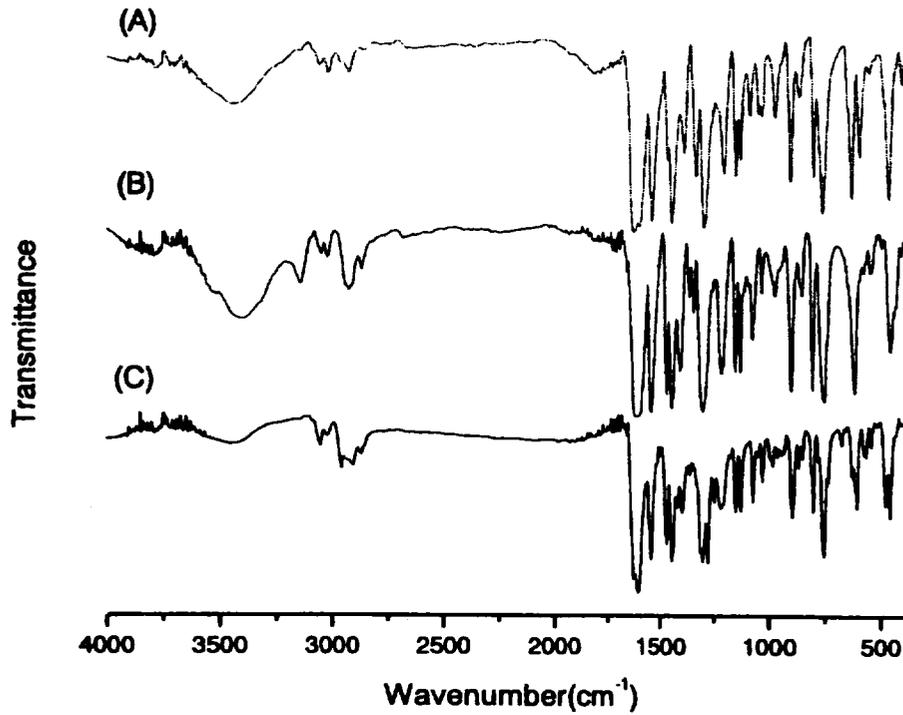


Figure 2. IR spectra of (A) $Mn(L_{ac1})Cl \cdot 1/2(H_2O)$, (B) $Mn(L_{ac3})Cl \cdot H_2O$, (C) $Mn(L_{ac7})Cl$ complexes.

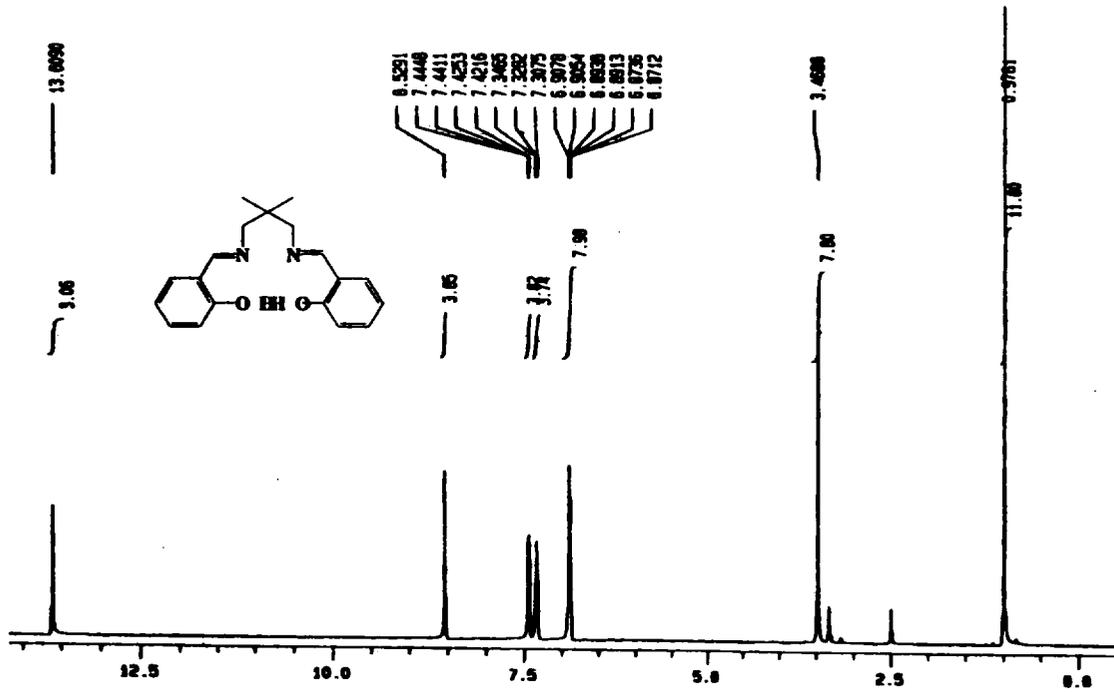


Figure 3. 1H -NMR spectrum of H_2L_{ac7} ligand in $DMSO-d_6$.

Mn(L_{ac9})Cl [18]. [2]와 같은 장치를 이용하여 H₂L_{ac9}(2mmol)의 methanol(10mL) 혼합물을 10분 정도 환류시킨 다음에 Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O(2mmol)의 methanol(30mL) 용액을 적가한다. 이 혼합용액을 30분 동안 환류하고 1시간 정도 air bubbling 한다. 이 용액에 NaCl 포화용액 2mL를 넣고 1시간 정도 환류시킨 다음에 실온까지 냉각한 후에 용매를 회전증발기를 이용하여 증발시킨다. 여기에 다시 증류수 50mL를 첨가하여 10분 정도 저으면 짙은 초록색 침전물이 생기는데, 이것을 여과하고, 증류수로 세척한다. 이 착물을 dichloromethane으로 재결정하고, 진공건조기(100°C)에서 2시간 정도 건조시킨다. Yield : 37.5%. Anal. Calcd(Found, %) C₃₅H₅₂N₂O₂MnCl : C, 67.46(68.49) ; H, 8.41(8.90) ; N, 4.50(4.11). IR (KBr; cm⁻¹) : 2954.9(m), 2893.6(w), 1612.1(s), 1566.1(s), 1535.0(s), 1433.6(s), 1384.8(s), 1360.4(m), 1320.8(m), 1296.2(m), 1271.6(m), 1253.9(s), 1172.8(s), 1077.3(m), 837.7(s), 747.0(m), 677.0(m), 557.4(m), 521.2(m). λ_{399nm}(MeOH ; ε=931cm⁻¹ M⁻¹). λ_{MeOH}(=63.2 ohm⁻¹ cm² mol⁻¹)

N,N'-phenylbis(salicylaldehyde) · 1/2(H₂O) (H₂L_{ac10} · 1/2(H₂O) ; [19]). salicylaldehyde (50mmol) methanol(50mL) 용액에 *o*-phenylenediamine(25mmol) methanol(100mL) 용액을 천천히 첨가한다. 이 혼합용액을 2시간 동안 환류시킨 후에 ice bath에서 냉각하면 다홍색 결정이 생성된다. Yield : 76.7%. Anal. Calcd(Found, %) C₂₀H₁₆N₂O₂ · 1/2(H₂O) : C, 73.83(73.75) ; H, 5.27(5.51) ; N, 8.61(8.78). IR (KBr ; cm⁻¹) : 1613.2(C=N).

Mn(L_{ac10})Cl · H₂O [20]. [2]와 같은 장치를 이용하여 H₂L₁₀ · 1/2(H₂O)(15mmol)의 toluene (50mL) 혼합물을 10분 정도 환류시킨 다음에 Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O(45mmol)의 methanol (100mL) 용액을 적가한다. 이 혼합용액을 30분 동안 환류하고 1시간 정도 air bubbling 한다. 이 혼합 용액에 NaCl 포화용액 20mL를 넣어준 후 1시간 정도 환류시킨 후에 실온까지 냉각한 후에 용매를 회전증발기를 이용하여 증발시킨다. 여기에 다시 증류수 100mL를 첨가하여 10분 정도 저어주면 고동색 침전물이 생성된다. Yield : 74.6%. Anal. Calcd (Found, %) C₂₀H₁₄N₂O₂MnCl · H₂O : C, 56.82(56.47) ; H, 3.81(4.00) ; N, 6.63(6.35). IR(KBr ; cm⁻¹) : 3242.5(m), 2954.9(w), 2893.6(w), 1604.9(s), 1576.8(s), 1534.3(s), 1462.6(s), 1432.9(m), 1377.8(s), 1315.4(s), 1286.4(w), 1194.8(m), 1150.8(m), 1129.9(w), 1023.8(w), 926.1(w), 872.1(w), 812.5(m), 751.5(s), 631.3(m), 542.0(m), 387.5(w). λ_{344nm}(MeOH ; ε=1016cm⁻¹ M⁻¹). λ_{MeOH}(=81.5 ohm⁻¹ cm² mol⁻¹)

N,N'-phenylbis(5-chlorosalicylaldehyde) · 1/2(H₂O) (H₂L_{ac11} · 1/2(H₂O) ; [21]). 5-chlorosalicylaldehyde(20mmol) methanol(100mL) 용액에 *o*-phenylenediamine(10mmol) methanol (100mL) 용액을 적가한다. 이 혼합 용액을 실온에서 4시간 동안 저어주면 다홍색 결정이 생성되는데, 이것을 여과한 후에 methanol로 세척한다. Yield : 46.7%. Anal. Calcd (Found, %) C₂₀H₁₄N₂O₂Cl₂ · 1/2(H₂O) : C, 60.93(60.99) ; H, 3.83(4.01) ; N, 7.11(7.25). IR (KBr; cm⁻¹) : 1631.6(C=N).

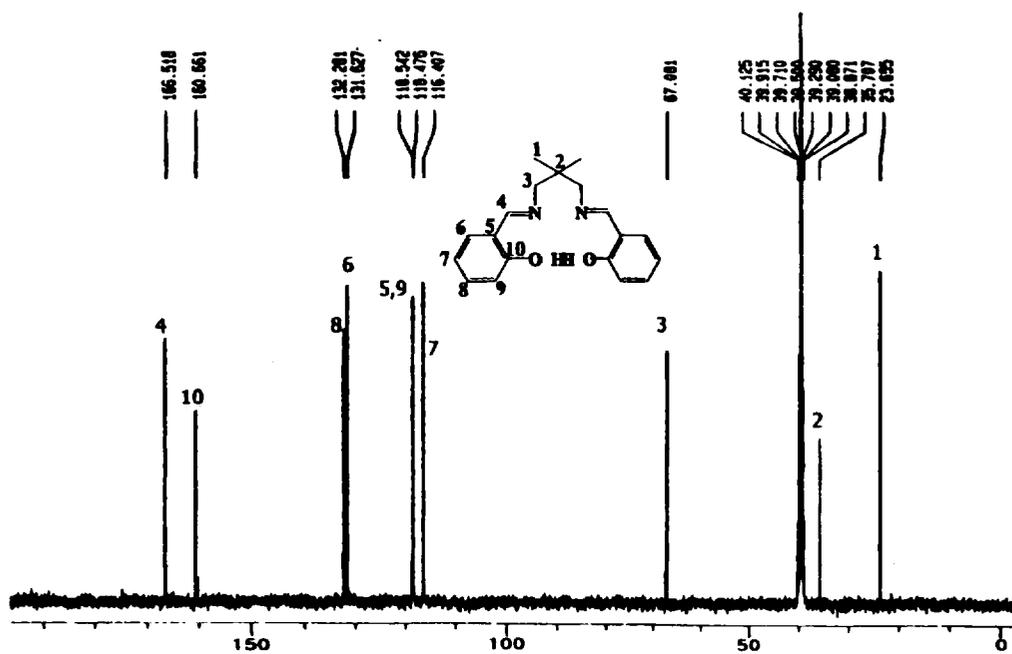
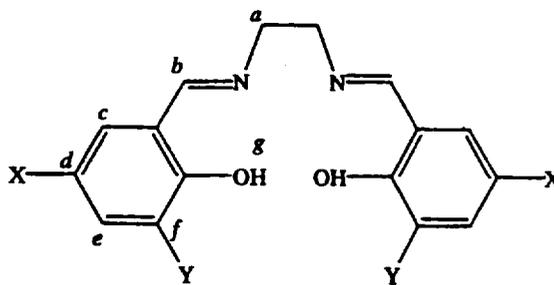


Figure 4. ^{13}C -NMR spectrum of $\text{H}_2\text{L}_{\text{ac}7}$ ligand in $\text{DMSO}-d_6$.

Table 1. ^1H -NMR data for the ethy(salen) type ligands.

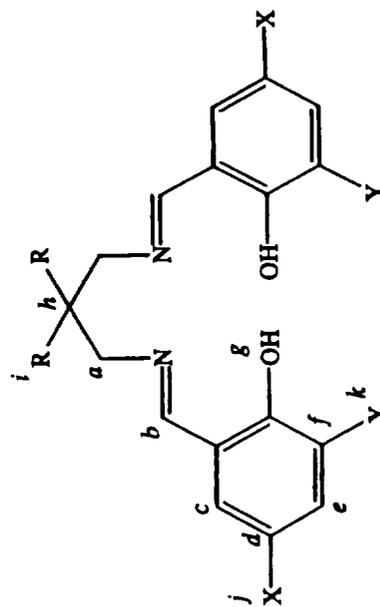
Protons	$\text{H}_2\text{L}_{\text{ac}1}(\text{DMSO}-d_6)$			$\text{H}_2\text{L}_{\text{ac}2}(\text{DMSO}-d_6)$		
	ppm	Integral	Multiplet	ppm	Integral	Multiplet
<i>a</i>	3.973	4	s	3.917	4	s
<i>b</i>	8.643	2	s	8.572	2	s
<i>c</i>	7.466	2	d	7.528	2	s
<i>d</i>	6.934	2	t			
<i>e</i>	7.373	2	t	6.873	2	d
<i>f</i>	6.910	2	d	7.329	2	d
<i>g</i>	13.432	2	s			



$\text{H}_2\text{L}_{\text{ac}1}$: X=H, Y=H
 $\text{H}_2\text{L}_{\text{ac}2}$: X=Cl, Y=H

Table 2. ¹H-NMR data for the propyl(salen) type ligands.

protons	H ₂ L _{ac3} (DMSO-d ₆)		H ₂ L _{ac4} (DMSO-d ₆)		H ₂ L _{ac5} (DMSO-d ₆)		H ₂ L _{ac6} (CDCl ₃)		H ₂ L _{ac7} (DMSO-d ₆)		H ₂ L _{ac8} (DMSO-d ₆)		H ₂ L _{ac9} (CDCl ₃)	
	ppm	Int.	ppm	Multi	ppm	Int.	ppm	Multi	ppm	Int.	ppm	Multi	ppm	Int.
a	3.180	4	3.722	t	3.719	4	3.633	t	3.469	4	3.483	s	3.404	4
b	8.075	2	8.595	s	8.557	2	3.318	s	8.529	2	8.533	s	8.291	2
c	6.947	2	7.560	d	7.549	2	7.310	s	7.425	2	7.553	d	7.317	2
d	6.401	2		t					6.891	2		t		
e	6.833	2	7.369	d	7.394	2	7.011	s	7.328	2	7.346	t	7.032	2
f	6.382	2	6.944	d					13.609	2		s		
g	1.521	2	13.588	s			13.609	s						
h			2.069	quintet	2.087	2	2.053	quintet						
i									0.976	6	0.977	s	1.026	6
j							1.232	s					1.235	18
k							1.382	s					1.391	18



H₂L_{ac3} : R=H, X=H, Y=H
 H₂L_{ac4} : R=H, X=Cl, Y=H
 H₂L_{ac5} : R=H, X=Cl, Y=Cl
 H₂L_{ac6} : R=H, X= *t*-butyl, Y= *t*-butyl
 H₂L_{ac7} : R=CH₃, X=H, Y=H
 H₂L_{ac8} : R=CH₃, X=Cl, Y=H
 H₂L_{ac9} : R=CH₃, X= *t*-butyl, Y= *t*-butyl

$Mn(L_{ac11})Cl \cdot 1/4(H_2O)$ [22]. [2]와 같은 장치를 이용하여 $H_2L_{11} \cdot 1/2(H_2O)$ (2mmol) 의 toluene(100mL) 혼합물을 10분 정도 환류시킨 다음에 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4(H_2O)$ (9mmol) 의 methanol (30mL) 용액을 적가한다. 이 혼합용액을 30분 동안 환류하고 1시간 정도 air bubbling 한다. 이 혼합 용액에 NaCl 포화용액 2mL를 넣어준 후 1시간 정도 환류시킨 다음에 실온까지 냉각한 후에 용매를 회전 증발기를 이용하여 증발시킨다. 여기에 증류수 50mL를 첨가하여 10분 정도 저어주면 고동색 결정이 생기는데, 이것을 여과하고, 증류수와 toluene으로 세척한다. Yield : 90.6%. Anal. Calcd (Found, %) $C_{20}H_{12}N_2O_2Cl_2 MnCl \cdot 1/4(H_2O)$: C, 50.24(50.19) ; H, 2.64(2.82) ; N, 5.86(5.68). IR(KBr ; cm^{-1}) : 3435.0 (m), 3021.6(m), 2893.6(w), 1604.0(s), 1578.5(s), 1522.2(s), 1450.6(s), 1409.2(m), 1373.6(s), 1347.3(m), 1308.4(s), 1280.2(s), 1187.8(s), 1134.5 (m), 1086.1(m), 818.9(s), 754.2(s), 717.5(s), 666.6(s), 556.5(m), 527.2(s), 388.4(m). λ_{353nm} (MeOH ; $\epsilon=1016cm^{-1} M^{-1}$). $\lambda_{MeOH} (=81.2 ohm^{-1} cm^2 mol^{-1})$

결과 및 고찰

1. Salen 형 리간드 및 이의 Mn(III) 착물 합성

ethylenediamine과 salicylaldehyde 및 5-chlorosalicylaldehyde를 methanol 용액에서 축합반응(몰비 1 : 2)시켜 4배위(N_2O_2) ethyl(salen)형, H_2L_{ac1} 과 H_2L_{ac2} Schiff base 거대비고리 리간드를 합성했다. 1,3-propanediamine

과 aldehyde류{salicylaldehyde(H_2L_{ac3}), 5-chlorosalicylaldehyde(H_2L_{ac4}), 3,5-di-chlorosalicylaldehyde(H_2L_{ac5}), 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde(H_2L_{ac6})}를 methanol 용액에서 축합반응(몰비 1 : 2)시켜 4배위(N_2O_2) prophy(salen)형 거대비고리 리간드를 얻었다. 또한, 2,2-dimethyl-1,3-propanediamine과 aldehyde류{salicylaldehyde(H_2L_{ac7}), 5-chlorosalicylaldehyde(H_2L_{ac8}), 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde(H_2L_{ac9})}를 축합반응시켜 4배위(N_2O_2) dimethylprophy(salen)형 리간드를 합성하였다. phenyl(salen)형 4배위(N_2O_2) 리간드는 *o*-phenylenediamine과 salicylaldehyde 및 5-chlorosalicylaldehyde를 methanol 용액에서 축합반응시켜 각각 H_2L_{ac10} 과 H_2L_{ac11} 을 얻을 수 있었다.

이들 salen 리간드들의 toluene 또는 methanol 용액과 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ methanol 용액을 혼합한 상태에서 중심금속을 산화{Mn(II)→Mn(III)}시키기 위해 공기를 주입하면서 포화 NaCl 용액을 첨가하여 $[Mn(L_{acn})Cl]$ { $n=1\sim 11$ } 화합물들을 얻었다.

2. 리간드 및 착물의 IR과 NMR spectrum 성질

리간드들의 IR spectra에서 출발 물질 중 aldehyde류의 $\nu_{C=O}$ 흡수에 기인하는 $1680\sim 1690cm^{-1}$ 흡수띠는 나타나지 않았고, $\nu_{C=N}$ 에 해당하는 흡수띠가 $1630cm^{-1}$ 근처에서 강하게 나타난 것으로 보아 리간드들이 Schiff base를 형성했음을 알 수 있다.²²⁾ 착물에서 $\nu_{C=N}$ 에 해당하는 흡수띠는 ethyl(salen)형, [2], [4] Mn(III) 착물들은 $1627, 1630cm^{-1}$ 에

서 나타났지만, propyl(salen)형, [6], [8], [10], [12] 착물들은 1612~1620cm⁻¹, phenyl(salen)형, [20], [22] 착물들은 1604cm⁻¹에서 관찰되었다(Fig. 2).

ethyl(salen)형 리간드와 propyl(salen) 리간드들의 ¹H-NMR spectra(solvent : DMSO-d₆ 또는 CDCl₃)는 Fig. 3과 Table 1,2, salen 리간드들의 ¹³C-NMR spectra들은 Fig. 4와 Table 3에 정리하였다.

참 고 문 헌

1. Yamamura, T. ; Tadokor, M. ; Kuroda, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1993, 66, 1984.
2. Fallon, G. D. ; Gatehouse, B. M. ; West, B. O. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984, 2733.
3. Canali, L. ; Sherrington, D. C. *Chem. Soc. Rev.* 1999, 28, 85.
4. Holm, R. H. ; Everett, G. W. *Prog. Inorg. Chem.* 1966, 7, 83.
5. Leung, W. H. ; Chan, E. Y. Y. ; Chow, E. K. F. ; Williams, I. D. ; Peng S. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1996, 1229.
6. Yamamura, T. ; Tadokoro, M. ; Kuroda, R. *Chem. Lett.* 1989, 1245.
7. Drummond, L. A. ; Hendrick, K. ; Tasker, P. A. *Inorg. Chem.* 1982, 21, 3923.
8. Jaeger, D. A. ; Wang, J. *J. Org. Chem.* 1993, 58, 6745.
9. Jaeger, D. A. ; Su, D. *Tetrahedron Lett.* 1999, 40, 257.
10. Mun oz, S. ; Gokel, G. W. *Inorg. Chim. Acta.* 1996, 250, 59.
11. Fallis, I. A. ; Griffiths, P. S. ; Winnigton, A. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1998, 665.
12. Hampl, F. ; Liska, F. ; Tonellato, U. *La-
ngmuir.* 1999, 15, 405.
13. Davis, J. A. ; Watson, P. L. ; Liebman, J. F. ; Greenberg, A. *Selective Hydrocarbon Oxidation. Principles and Progress* ; Eds. ; VCH : New York, 1990.
14. Sima di, L. I. *Dioxygen Activation and Homogeneous Catalytic Oxidation* ; Ed. ; Elsevier : New York, 1991.
15. Lyons, J. E. ; Ellis, P. E. *Catal. Lett.* 1991, 8, 45.
16. Grinstaff, M. W. ; Hill, M. G. ; Labinger, J. A. ; Gray, H. B. *Science* 1994, 264, 1311.
17. Grinstaff, M. W. ; Hill, M. G. ; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* 1995, 34, 4896.
18. Yoon, H. ; Burrows, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 4087.
19. Zhang, W. ; Jacobsen, E. N. *J. Org. Chem.* 1991, 56, 2296.
20. Katsuki, T. *Coord. Chem. Rev.* 1995, 140, 189.
21. Pau J. Pospisil ; Douglas H. Carsten ; Eric N. Jacobsen *Chem. Eur. J.* 1996, 2 :8, 974.
22. Aguiari, A. ; Bullita, E. ; Casellato, U. ; Guerriero, P. ; Tamburini, S. ; Vigato, P. A. *Inorg. Chim. Acta* 1992, 194, 157.

Synthesis and Characterization of Mn(III)-Salen Type Ligand Complexes

Jong-Chul Byun, Chung-Hun Han, Nam-Ho Lee, Jong-Seok Baik

Department of Chemistry, Cheju National University, Jeju 690-756

A series of tetradentate salen-type ligands(L_{ac}) were been prepared by condensation of diamines{ethylenediamine, 1,3-propanediamine, 2,2-dimethyl-1,3-propanediamine, and *o*-phenylenediamine} and aldehydes{salicylaldehyde, 5-chlorosalicylaldehyde, 3,5-di-chlorosalicylaldehyde, and 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldehyde} in methanol. These $[Mn(L_{ac})Cl]$ complexes were synthesized from the reaction of toluene(or methanol) of L_{ac} with methanol solution of $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ in the presence of air. These ligands and complexes were characterized and confirmed by elemental analysis, conductivity, NMR, IR, and UV-VIS spectroscopy.